

L2 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 2003-559033 [52] WPINDEX

DNC C2003-150667

TI Process for producing fluoroalkyl iodide for use for producing fluoroesters for use for water- and oil-repellents comprises reacting a fluoroalkene with hydrogen iodide gas in the presence of a catalyst.

DC E16 G04

IN KATSUBE, T; MIKI, J; NODA, K

PA (DAIK) DAIKIN KOGYO KK; (DAIK) DAIKIN IND LTD

CYC 27

PI WO 2003051800 A1 20030626 (200352)* JA 15 C07C017-087

RW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE SK TR

W: CN US

JP 2003183190 A 20030703 (200352) 6 C07C017-087 <--

EP 1457477 A1 20040915 (200460) EN C07C017-087

R: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

ADT WO 2003051800 A1 WO 2002-JP12094 20021120; JP 2003183190 A JP 2001-385709 20011219; EP 1457477 A1 EP 2002-805017 20021120, WO 2002-JP12094 20021120

FDT EP 1457477 A1 Based on WO 2003051800

PRAI JP 2001-385709 20011219

IC ICM C07C017-087

ICS B01J027-053; B01J027-08; C07C019-16; C07C067-11; C07C069-653

ICA C07B061-00

AB WO2003051800 A UPAB: 20030813

NOVELTY - A process for producing fluoroalkyl iodide which comprises reacting a fluoroalkene with hydrogen iodide gas in the presence of a catalyst, is new.

DETAILED DESCRIPTION - The fluoroalkene and fluoroalkyl iodide are represented by general formulae (I) and (II), respectively.

Rf - CH=CH2 (I);

Rf - CH2CH2I (II);

Rf = 1-20C perfluoroalkyl or polyfluoroalkyl group.

USE - The fluoroalkyl iodide is for use for producing fluoroesters which are for use for water and/or oil repellents.

ADVANTAGE - The process is efficient and economical.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: E10-G02C; E10-H03D2; E11-F06; E11-F08; G04-B; N01-A01; N01-B; N01-C03; N01-D01; N02-A; N03-B01; N03-B02; N03-F; N03-G; N03-H; N04-A; N04-C; N07-D09

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183190

(P 2 0 0 3 - 1 8 3 1 9 0 A)

(43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 17/087		C07C 17/087	4H006
19/16		19/16	4H039
67/11		67/11	
69/653		69/653	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全6頁)			

(21) 出願番号	特願2001-385709(P 2001-385709)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成13年12月19日(2001.12.19)	(72) 発明者	勝部 俊之 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	野田 幸三 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素アルキルアイオダイドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 含フッ素アルケンより含フッ素アルキルアイオダイドを製造する方法、並びに、含フッ素アルキルアイオダイドを用いて、含フッ素エステルを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 含フッ素アルケンと、ヨウ化水素ガスを、触媒存在下に反応させることにより、一般式 (II)：



(式中、Rfは、炭素数が1～20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造する。また、該含フッ素アルキルアイオダイドを、カルボン酸塩と反応させて、含フッ素エステルを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンと、ヨウ化水素ガスを、触媒存在下に反応させることにより、一般式 (II):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造する方法。

【請求項2】 触媒が活性炭、金属硫酸塩、又は活性炭と金属硫酸塩の組み合わせからなることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 金属硫酸塩が、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の成分であることを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 触媒がルイス酸より選ばれた1種又は2種以上の成分からなることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】 ルイス酸が、ハロゲン化ホウ素、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化チタン、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ガリウム、ハロゲン化砒素、ハロゲン化鉄、ハロゲン化水銀、ハロゲン化ジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の成分であることを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】 一般式 (I):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンと、ヨウ化水素ガスを、触媒存在下に反応させることにより、一般式 (II):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造し、次いで、一般式 (III):



(式中、Xは、H又はCH₃を、Kは、アルカリ金属を示す。) で表されるカルボン酸塩と反応させて、一般式 (IV):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。Xは、H又はCH₃を示す。) で表される含フッ素エステルを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般式 (I):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) を出発物質として、含フッ素アルキルアイオダイドを製造する方法、並びに、該製造方法を利用して、撥水撥油剤の原料となる含フッ素エステルを有効に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 撥水撥油剤の原料となる一般式 (IV):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。Xは、H又はCH₃を示す。) で表される含フッ素エステルの製造方法においては、含フッ素アルキルアイオダイドと一般式 (III):



で表されるカルボン酸塩とを反応させる方法が提案されている(特公昭39-18112号公報)。しかしながら、この方法では、副生成物として一般式 (I):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンが多量に生じることが分かっている。

【0003】 この含フッ素アルケンは、一般式 (V):



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す、Rはアルキル基又はアリール基を示す。nは0、1又は2。) で表されるオルガノフルオロシランの原料として、用途が知られているが(特開昭50-126621号公報)、必要量が充分ではない。したがって、余剰の含フッ素アルケンを含フッ素アルキルアイオダイドとし、上記に示した含フッ素エステルの原料としてリサイクルすることができれば、生産効率を向上させることができる。

【0004】 しかし、含フッ素アルキルアイオダイドから、上記 (I) で示されるようなRf-CH=CH₂を合成する方法(脱ハロゲン化水素)は、一般に知られている(特開平4-69347号公報)ものの、逆反応であるRf-CH=CH₂にヨウ化水素(HI)を付加する反応については、通常、Markovnikov(マルコフニコフ)則に従ったRf-CHI-CH₃が主生成物として得られることが知られており、Markovnikov(マルコフニコフ)則に従わないRf-CH₂CH₂Iを効率よく合成する方法は、全く知られていなかった。

【0005】 一方、塩化水素(HCl)や臭化水素(HBr)を含フッ素オレフィンに付加する反応がいくつか報告されており、AlBr₃を触媒に用いる方法(J. A

m. Chem. Soc., 72, 3369 (1950)), CaSO_4/C を触媒に用いる方法 (J. Am. Chem. Soc., 75, 5618 (1953)) などが、知られている。しかし、塩化水素や臭化水素を用いた場合の反応速度は極めて遅く、重合物などの副生成物も生じ、工業的な合成方法として利用するには、実用に耐えないものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、一般式 (I):



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) を出発物質として、含フッ素アルキルアイオダイドを効率良く、製造する方法に関する。

【0007】また、上記方法を利用して、撥水撥油剤の原料となる一般式 (IV)



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。Xは、H又は CH_3 を示す。) で表される含フッ素エステルを効率よく、製造する方法に関する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスを触媒存在下に反応させることにより、含フッ素アルキルアイオダイドを製造できること、更に該フッ素アルキルアイオダイドの製造方法を利用して含フッ素エステルを効率よく製造し得ることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記の技術に係るものである。

【0010】1. 一般式 (I):



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンと、ヨウ化水素ガスを、触媒存在下に反応させることにより、一般式 (II):



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造する方法。

【0011】2. 触媒が活性炭、金属硫酸塩、又は活性炭と金属硫酸塩の組み合わせからなることを特徴とする前記項1に記載の製造方法。

【0012】3. 金属硫酸塩が、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の成分であることを特徴とする前記項2に記載の製造方法。

【0013】4. 触媒がルイス酸より選ばれた1種又は

2種以上の成分からなることを特徴とする前記項1に記載の製造方法。

【0014】5. ルイス酸が、ハロゲン化ホウ素、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化チタン、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ガリウム、ハロゲン化砒素、ハロゲン化鉄、ハロゲン化水銀、ハロゲン化ジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の成分であることを特徴とする前記項4に記載の製造方法。

【0015】6. 一般式 (I):



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンと、ヨウ化水素ガスを、触媒存在下に反応させることにより、一般式 (II):



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造し、次いで、一般式 (III):



(式中、Xは、H又は CH_3 を、Kは、アルカリ金属を示す。) で表されるカルボン酸塩と反応させて、一般式 (IV):



(式中、Rf は、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。Xは、H又は CH_3 を示す。) で表される含フッ素エステルを製造する方法。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明を、更に詳しく、説明する。

【0017】本発明においては、含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスを、特定の触媒存在下に反応させることによって、含フッ素アルキルアイオダイドを製造する。

【0018】触媒としては、(i) 活性炭、金属硫酸塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上の成分からなる触媒、または、(ii) ルイス酸より選ばれた1種又は2種以上の成分からなる触媒を用いる。

【0019】(i) 活性炭、金属硫酸塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上の成分からなる触媒を用いる場合には、活性炭、金属硫酸塩はそれぞれ単独で用いてもよく、また、活性炭と金属硫酸塩を組み合わせ用いてもよい。活性炭と金属硫酸塩を組み合わせ用いる場合には、0.1/99.9~99.9/0.1 (質量%) の割合で用いるとよい。

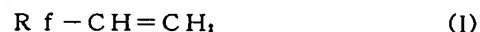
【0020】金属硫酸塩としては、例えば、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等を例示することができる。

【0021】(ii) ルイス酸より選ばれた1種又は2種

以上の成分からなる触媒を用いる場合には、ルイス酸としては、例えば、ハロゲン化ホウ素、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化チタン、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ガリウム、ハロゲン化砒素、ハロゲン化鉄、ハロゲン化水銀、ハロゲン化ジルコニウム等を例示することができる。

【0022】次に、上記した触媒を用いて、含フッ素アルキルアイオダイドを製造する方法について説明する。

【0023】本方法では、上記した触媒の存在下に、一般式 (I) :



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスを反応させることにより、一般式 (II) :



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造することができる。

【0024】上記一般式 (I) の化合物において、Rfで表されるパーフルオロアルキル基としては、炭素数1~20の直鎖状または分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を用いることができ、例として、 CF_3 、 C_2F_5 、(n-又はイソ) C_3F_7 、(n-又はイソ、sec-又はtert-) C_4F_9 、 C_6F_{13} 、 $(CF_2)_m$ 、 $(CF_2)_i$ 、 $CF(CF_2)_i$ (iは2~17の整数) 等を挙げることができる。

【0025】ポリフルオロアルキル基としては、例として、 $HCF_2(CF_2)_p$ (pは1~19の整数) 等を挙げることができる。

【0026】一般式 (I) で表される含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスとの反応は、バッチ式または連続式で行うことができる。反応装置としては、特に制限はなく、固定床、流動床、移動床の反応器を備えた気相用の連続反応装置、またはバッチ式反応装置を使用することができる。

【0027】気相連続反応によって、ハロゲン化フッ素化合物とヨウ化水素とを反応させる方法としては、例えば、本発明の触媒を充填したステンレス製反応管を加熱用電気炉にセットし、触媒層を反応温度まで昇温させ、含フッ素アルケンをプランジャーポンプ等を用いて一定の速度で気化器に導入し、気化した含フッ素アルケンガスとマスフローコントローラ等で流量制御されたヨウ化水素ガスあるいは不活性ガスにて希釈したヨウ化水素ガスを触媒層まで同伴させて接触反応させ、反応生成物を後段のトラップなどで回収する方法等が挙げられる。ヨウ化水素ガスを希釈するための不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が好ましい。好ましい反応条件は、使用する触媒の種類により若干異なるが、反応温

度は、50~400℃程度、好ましくは100~300℃程度とすればよい。反応は大気圧下又は加圧下で行うことができる。含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスとのモル比は、1:0.2~200程度が好ましい。W/F (接触時間) は0.1~10 g·sec/ml程度とすればよい。

【0028】又、バッチ式で反応を行う場合には、例えば、オートクレープ等の圧力容器に、含フッ素アルケン、ヨウ化水素ガス及び触媒を仕込み、ヒーターにて反応温度まで昇温させ、攪拌下に一定時間反応させればよい。好ましい反応条件は、使用する触媒の種類により若干異なるが、反応温度は、50~400℃程度、好ましくは100~300℃程度とすればよい。又、含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスとのモル比は、1:0.2~200程度が好ましい。反応時間は1~100時間程度とすればよい。反応雰囲気としては、ヨウ化水素ガスのみでもよく、あるいは、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを封入してもよい。

【0029】次に、上記製造方法により得られた含フッ素アルキルアイオダイドを用いて、含フッ素エステルを製造する方法について説明する。

【0030】本方法においては、一般式 (I) :



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルケンと、ヨウ化水素ガスを、触媒存在下に反応させて、一般式 (II) :



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。) で表される含フッ素アルキルアイオダイドを製造し、次いで、一般式 (III) :



(式中、Xは、H又は CH_3 を、Kは、アルカリ金属を示す。) で表されるカルボン酸塩と反応させることによって、一般式 (IV) :



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。Xは、H又は CH_3 を示す。) で表される含フッ素エステルを製造することができる。

【0031】一般式 (II) で表される含フッ素アルキルアイオダイドと一般式 (III) で表されるアルカリ金属カルボン酸塩との反応は、例えば、アルコール溶媒との混合物とした後、通常、溶液を125~200℃に於いて、1~30時間加熱し、反応混合物からエステルを回収することによって、行うことができる。

【0032】カルボン酸塩を形成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が用いられる。この内、特にカリウムが好ましい。

【0033】反応は、バッチ式または連続式で行うことができる。反応装置としては、特に制限はなく、固定床、流動床、移動床の反応器を備えた気相用の連続反応装置、またはバッチ式反応装置を使用することができる。

【0034】含フッ素アルキルアイオダイドを用いて含フッ素エステルを製造する、本発明の方法によれば、①塩化水素や臭化水素の付加反応と比較して短時間で反応を行うことができ、副生成物が少なく高収率となる、②もとの原料化合物に戻すことができるので、容器を区別する必要がない、③エステル化反応時に発生するKIや含フッ素アルケンを原料として再利用でき、生産効率が向上する、などの優れた効果を得ることができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】実施例1

容量200 mlのステンレス製オートクレーブに $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を198 g、 AlI_3 を5 g充填し、ドライアイスアセトンで冷却しながら、真空引き、窒素ガス封入による窒素置換を5回行った。系内の酸素濃度は1 ppm以下、水分量は1 ppm以下であった。その後、真空引きを行い、ヨウ化水素ガス11 gを封入した。攪拌しながら130℃で2 hr加熱した。その後冷却し、オートクレーブ内の液をサンプリングし、GC分析（ガスクロマトグラフィー分析）、GC/MS分析（ガスクロマトグラフィー/質量分析）を行った。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ が転化率2%、選択率100%で生成していた。

【0037】実施例2

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を41 g、 AlI_3 の代わりに CaSO_4/C （25/75 質量%）を12 g、ヨウ化水素ガスを12 g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ が、転化率60%、選択率100%で生成していた。

【0038】実施例3

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を41 g、 AlI_3 の代わりに活性炭を12 g、ヨウ化水素ガスを12 g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ が、転化率20%、選択率100%で生成していた。

【0039】実施例4

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を41 g、 AlI_3 の代わりに CaSO_4 を12 g、ヨウ化水素ガスを12 g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ が、転化率1%、選択率100%で生成していた。

【0040】実施例5

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を41 g、 AlI_3 の代わり

に CaSO_4/C （25/75 質量%）を12 g、ヨウ化水素ガスを24 g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ が転化率90%、選択率100%で生成していた。

【0041】実施例6

実施例5で得られた反応液から触媒をろ過分離し、さらにエバポレーターで未反応オレフィンを除去し、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 固体47.5 gを得た。200 ml SUS製オートクレーブに得られた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 固体47.5 g（0.082 mol）、アクリル酸カリウム9.9 g（0.090 mol）、t-ブタノール（溶媒）25 g、ヒドロキノン（重合防止剤）0.6 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル（重合防止剤）0.01 gを充填し、攪拌下180℃にて6時間反応を行った。その結果、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ が、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 転化率99%、選択率88%で得られた。またNMR分析の結果、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 重合物は検出されなかった。

【0042】比較例1

容量200 mlの石英製容器に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を637 g充填した後、系内を N_2 パージし、酸素濃度を8 ppmとした。この容器にHIを導入（バブリング）しながら、高圧水銀ランプを用いUVを照射し（100W セン特殊光源株式会社製 型番HL100CH-5）、1時間反応を行った。導入されたHI量は1時間で22.4 gであった。容器内の液をサンプリングしGC分析（ガスクロマトグラフィー分析）、GC/MS分析（ガスクロマトグラフィー/質量分析）を行った結果、転化率2%で $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 選択率25%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHI}\text{CH}_2$ 選択率75%で生成していた。

【0043】比較例2

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を41 g、 AlI_3 の代わりに CaSO_4/C （25/75 質量%）を12 g、ヨウ化水素ガス11 gの代わりに塩化水素ガスを3.4 g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ が転化率1.7%、選択率100%で生成していた。

【0044】比較例3

比較例2で得られた反応液から触媒をろ過分離し、さらにエバポレーターで未反応オレフィンを除去し、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 液体0.9 gを得た。この作業を繰り返し実施した後、200 ml SUS製オートクレーブに得られた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 液体39.5 g（0.082 mol）、アクリル酸カリウム9.9 g（0.090 mol）、t-ブタノール（溶媒）25 g、ヒドロキノン（重合防止剤）0.6 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル（重合防止剤）0.01 gを充填し、攪拌下180℃にて6時間反応を行った。

その結果、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ が、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 転化率12%、選択率80%で得られた。またNMR分析の結果、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 重合物が選択率5%で生成していた。

【0045】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、触媒存在下に、含フッ素アルケンとヨウ化水素ガスとを反応させることによって、一般式(II)：



(式中、Rfは、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基又はポリフルオロアルキル基を示す。)で表される含フッ素アルキルアイオダイドを、高収率で製造することができる。

【0046】また、上記含フッ素アルキルアイオダイドの製法を適用して、含フッ素エステルを製造することによって、撥水撥油剤の原料となる含フッ素エステルを、短時間で、かつ、副生成物の少ない方法で製造することができる。しかも、原料をリサイクルして用いることができ、生産効率を向上することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三木 淳
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 AC48 BA02 BA06
BA07 BA09 BA10 BA11 BA13
BA19 BA27 BA31 BA32 BA36
BA37 BA67 BD70 BE01 BM10
BM71 KA05
4H039 CA54 CF10